

PAT-NO: JP409224793A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09224793 A  
TITLE: DIM-FREE BASIN MIRROR  
PUBN-DATE: September 2, 1997

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HAYAKAWA, MAKOTO	
KITAMURA, ATSUSHI	

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOTO LTDN/A	

APPL-NO: JP08282811  
APPL-DATE: September 18, 1996

INT-CL A47G001/00 , A47B067/02 , A47K001/02 , B01J021/06 ,  
(IPC): B01J035/02

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the mirror's base material surface for wash basin from being dimmed or blurred by water of condensing moisture and/or water drops by covering it with a surface layer containing the transparent photo-catalytic corpuscles that are made to represent the hydrophile on the top face of the surface layer, corresponding to the photo-generation of the photo-catalyst.

SOLUTION: A layer containing the photo-catalyst is formed over the top face on the base material surface of dim-free basin mirror. Forming this layer results in making the basin mirror surface highly hydrophilic, corresponding to the photo-generation of the photo-catalyst. If the surface layer consists of a photo catalyst only, since this photo-catalyst is an oxide, this oxide represents the hydrophile under a state of absorbing no contaminant in the environment. A uniform water film facilitating an ease of representing the hydrophilic can be formed by rejecting any contaminant by activating the photo-generation to form an absorption water layer. M stands for a metallic element. Even if the top surface is made of a general inorganic oxide, activating the photo-generation of the photo-catalytic titanium oxide to be mixed into the surface layer other than the inorganic oxide, rejects any contaminant. The absorption water layer, i.e., the uniform water film

can thus be formed.

COPYRIGHT: (C) 1997, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-224793

(43) 公開日 平成9年(1997)9月2日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
A 4 7 G 1/00			A 4 7 G 1/00	A
A 4 7 B 67/02	5 0 2		A 4 7 B 67/02	5 0 2 F
A 4 7 K 1/02			A 4 7 K 1/02	B
B 0 1 J 21/06			B 0 1 J 21/06	M
35/02			35/02	J
審査請求 未請求 請求項の数22 書面 (全 8 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-282811

(22) 出願日 平成8年(1996)9月18日

(31) 優先権主張番号 特願平7-354649

(32) 優先日 平7(1995)12月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72) 発明者 早川 信

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号  
東陶機器株式会社内

(72) 発明者 北村 厚

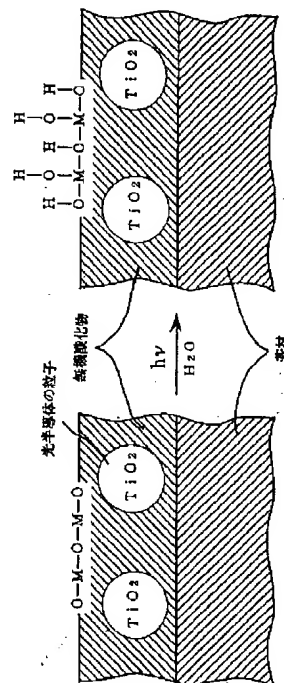
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号  
東陶機器株式会社内

(54) 【発明の名称】 防曇性洗面用鏡、それを備えた洗面化粧台、洗面鏡用防曇性フィルム及び洗面用鏡の防曇方法

## (57) 【要約】

【課題】 湯気が鏡表面へ付着したり、シャワーによる水しぶきにより鏡表面に水滴が付着しても、反射像の可視性が確保されるようになる洗面用鏡の提供。

【解決手段】 洗面用鏡基材の表面に、実質的に透明な光触媒性酸化チタン粒子を含有する表面層を備えた洗面用鏡。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 洗面用鏡基材表面に、実質的に透明な光触媒粒子を含有する表面層を備え、前記光触媒の光励起に応じて、前記層の表面は親水性を呈し、以て付着した湿分の凝縮水及び／又は水滴が前記層の表面に様に広がり、湿分凝縮水及び／又は水滴によって曇り若しくは弱るのが防止されるようになった防曇性洗面用鏡。

【請求項2】 前記表面層には、さらにシリカが含有されていることを特徴とする請求項1に記載の防曇性洗面用鏡。

【請求項3】 前記表面層には、さらに固体酸が含有されていることを特徴とする請求項1に記載の防曇性洗面用鏡。

【請求項4】 前記表面層には、さらにシリコンが含有されていることを特徴とする請求項1に記載の防曇性洗面用鏡。

【請求項5】 前記表面層の表面は、前記光触媒の光励起に応じて、水との接触角に換算して $10^{\circ}$ 以下の親水性を呈することを特徴とする請求項1～4に記載の防曇性洗面用鏡。

【請求項6】 前記表面層の膜厚は $0.4\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～5に記載の防曇性洗面用鏡。

【請求項7】 前記表面層の膜厚は $0.2\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～5に記載の防曇性洗面用鏡。

【請求項8】 前記表面層の表面に、さらに親水化可能な保護層が設けられていることを特徴とする請求項1～5に記載の防曇性洗面用鏡。

【請求項9】 前記表面層の屈折率は2以下であることを特徴とする請求項1～5に記載の防曇性洗面用鏡。

【請求項10】 前記洗面用鏡は浴室用鏡であることを特徴とする請求項1～9に記載の防曇性洗面用鏡。

【請求項11】 請求項10に記載の浴室用鏡を備えた浴室ユニット。

【請求項12】 請求項1～9に記載の防曇性洗面用鏡を備えた洗面化粧台。

【請求項13】 フィルム基材表面に、実質的に透明な光触媒粒子を含有する表面層を備えてなり、洗面用鏡表面に貼着すると、洗面用鏡表面が前記光触媒の光励起に応じて、親水性を呈し、以て付着した湿分の凝縮水及び／又は水滴が前記層の表面に様に広がり、湿分凝縮水及び／又は水滴によって曇り若しくは弱るのが防止されるようになる、洗面鏡用防曇性フィルム。

【請求項14】 前記表面層には、さらにシリカが含有されていることを特徴とする請求項13に記載の洗面鏡用防曇性フィルム。

【請求項15】 前記表面層には、さらに固体酸が含有されていることを特徴とする請求項13に記載の洗面鏡用防曇性フィルム。

【請求項16】 前記表面層には、さらにシリコンが含有されていることを特徴とする請求項13に記載の洗面鏡用防曇性フィルム。

【請求項17】 前記表面層の表面は、前記光触媒の光励起に応じて、水との接触角に換算して $10^{\circ}$ 以下の親水性を呈することを特徴とする請求項13～16に記載の洗面鏡用防曇性フィルム。

【請求項18】 前記表面層の膜厚は $0.4\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項13～17に記載の洗面鏡用防曇性フィルム。

【請求項19】 前記表面層の膜厚は $0.2\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項13～17に記載の洗面鏡用防曇性フィルム。

【請求項20】 前記表面層の表面に、さらに親水化可能な保護層が設けられていることを特徴とする請求項13～17に記載の洗面鏡用防曇性フィルム。

【請求項21】 前記表面層の屈折率は2以下であることを特徴とする請求項13～17に記載の洗面鏡用防曇性フィルム。

20 【請求項22】 請求項1～9の洗面用鏡を準備する工程、前記洗面用鏡の表面層に含有される光触媒を光励起することにより、前記層の表面を親水性にせし、以て付着した湿分の凝縮水及び／又は水滴が前記層の表面に様に広がらせる工程；からなる洗面用鏡の防曇方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、洗面所や浴室で利用できる防曇性洗面用鏡、及びその使用方法に関する。

## 【0002】

30 【従来の技術】洗面所や浴室の洗面用鏡が湯気が表面に付着して曇ったり、シャワーの水しぶきを受けて、離散した多数の水滴が表面に付着して、それらの表面が曇り、ぼやけ、斑模様になり、或いは曇り、反射像の可視性が失われることはしばしば経験されることである。凝縮水滴が十分に細かく、それらの直径が可視光の波長の $1/2$ 程度であれば、水滴は光を散乱し、洗面用鏡は見かけ上不透明となり、反射像の可視性が失われる。湿分の凝縮が更に進行し、細かい凝縮水滴が互いに融合してより大きな離散した水滴に成長すれば、水滴と表面との界面並びに水滴と空気との界面における光の屈折により、表面は曇り、ぼやけ、斑模様になり、或いは曇り、反射像の可視性が失われる。ここで用いる“防曇”の用語は、このような曇りや凝縮水滴の成長や水滴の付着による光学的障害を防止する技術を広く意味する。

40 【0003】周知のように、従来用いられている防曇方法は、ポリエチレングリコールのような親水性化合物或いはシリコンのような親水性化合物を含んだ防曇性組成物を表面に塗布することである。しかし、この種の防曇性被膜はあくまで一時的なもので、水洗や接触によって容易に取除かれ、早期に効果を失うという難点があ

る。

#### 【0004】

【発明の解決すべき課題】洗面所や浴室の洗面用鏡が湯気が表面に付着して曇ったり、シャワーの水しぶきを受けて、離散した多数の水滴が表面に付着して、それらの表面が曇り、ぼやけ、斑模様になり、或いは曇り、反射像の可視性が失われてしまつては、洗面用鏡は本来の目的機能を果さない。そこで本発明の目的は、高度な反射像の可視性を実現することの可能な洗面用鏡及びその防曇方法を提供することにある。本発明の他の目的は、長期にわたって高度の親水性を維持し、防曇性を示すこと

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、光触媒を含有する表面層を形成した部材において、光触媒を光励起すると、部材の表面が高度に親水化されるという発見に基づく。この現象は以下に示す機構により進行すると考えられる。すなわち、光触媒の価電子帯上端と伝導帯下端とのエネルギーギャップ以上のエネルギーを有する光が光触媒に照射されると、光触媒の価電子帯中の電子が励起されて伝導電子と正孔が生成し、そのいずれかまたは双方の作用により、おそらく表面に極性が付与され、水や水酸基等の極性成分が集められる。そして伝導電子と正孔のいずれかまたは双方と、上記極性成分との協調的な作用により、表面と前記表面に化学的に吸着した汚染物質との化学結合を切断すると共に、表面に化学吸着水が吸着し、さらに物理吸着水層がその上に形成されるのである。また、一旦部材表面が高度に親水化されたならば、部材を暗所に保持しても、表面の親水性はある程度の期間持続する。

【0006】本発明では、洗面用鏡基材の表面に、実質的に透明な光触媒を含有する表面層を備えた防曇性洗面用鏡を提供する。光触媒を含有する表面層を備えることにより、光触媒の光励起に応じて、表面層の表面は親水性を呈する。従って、洗面所や浴室の洗面用鏡が湯気が表面に付着したり、シャワーの水しぶきを受けて、離散した多数の水滴が表面に付着したりしても、付着した湿分の凝縮水及び／又は水滴が前記層の表面に一樣に広がり、湿分凝縮水及び／又は水滴によって曇り若しくは弱るのが防止されるようになる。

【0007】本発明の好ましい態様においては、表面層には、さらにシリカが含有されているようにする。シリカが含有されることにより、表面が水濡れ角 $0^{\circ}$ に近い高度の親水性を呈しやすくなると共に、暗所に保持したときの親水維持性が向上する。その理由はシリカは構造中に水を蓄えることができることと関係していると思われる。

【0008】本発明の好ましい態様においては、表面層には、さらに固体酸が含有されているようにする。固体酸が含有されることにより、表面が水濡れ角 $0^{\circ}$ に近い高度の親水性を呈しやすくなると共に、暗所に保持したときの親水維持性が向上する。その理由は表面層に固体酸が含有されると、表面の極性が、光の有無にかかわらず大きな状態にあるために、疎水性分子よりも極性分子である水分子を選択的に吸着させやすい。そのため安定な物理吸着水層が形成されやすく、暗所に保持しても、表面の親水性をかなり長期にわたり高度に維持できる。

【0009】本発明の好ましい態様においては、表面層には、さらにシリコンが含有されているようにする。シリコンが含有されることにより、光触媒の光励起によって、シリコン中のシリコン原子に結合する有機基の少なくとも一部が水酸基に置換され、さらにその上に物理吸着水層が形成されることにより、表面が水濡れ角 $0^{\circ}$ に近い高度の親水性を呈するようになると共に、暗所に保持したときの親水維持性が向上する。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】次に、本発明の具体的な構成について説明する。本発明における防曇性洗面用鏡表面には、図1又は図2に示すように、基材の表面に光触媒を含む層が形成されている。このような表面構造をとることで、洗面用鏡表面は、光触媒の光励起に応じて高度に親水化されるのである。それにより、洗面所や浴室の洗面用鏡が湯気が表面に付着したり、シャワーの水しぶきを受けて、離散した多数の水滴が表面に付着したりしても、水滴状には成長せず、一樣に水膜化するようになり、湿分凝縮水及び／又は水滴によって曇り若しくは弱るのが防止される。

【0011】図1においては、表面層が光触媒のみからなる場合には、光触媒は酸化物であることが好ましい。そうすることにより、酸化物は環境中の汚染物質が吸着していない状態では親水性を示すので、光励起作用によりその汚染物質を排斥させ、吸着水層を形成させることで、親水性を呈しやすく、一樣な水膜が形成できる。図2において、Mは金属元素を示す。従って、図2の場合、最表面は一般の無機酸化物からなる。この場合も、酸化物は環境中の汚染物質が吸着していない状態では親水性を示すので、上記無機酸化物以外に表面層に混入する光触媒性酸化チタンの光励起作用によりその汚染物質を排斥させ、吸着水層を形成させることで、一樣な水膜が形成できる。

【0012】本発明における洗面用鏡基材には、裏面に反射コートを設けたガラス基材からなる鏡、裏面に反射コートを設けた透明プラスチック基材からなる鏡、プラスチック、ガラス、金属などからなる基材表面に反射コートを設け、さらにその上に透明なハードコートを設けた鏡、裏面に反射コートを設けた透明プラスチック基材の上に透明なハードコートを設けた鏡等の、表面が透明

5

体からなる鏡が好適に利用できる。また、その使用環境は、洗面所、浴室等で好適に使用できる。また、その利用形態は、鏡単品で利用してもよいし、洗面化粧台や浴室ユニットなどの一部に組み込んでよい。さらに、図1又は図2のような光触媒含有層を表面に有する透明フィルムを準備し、既存の鏡単品や、洗面化粧台や浴室ユニットなどの一部に組み込まれた鏡の上に貼着して利用することもできる。

【0013】光触媒とは、その結晶の伝導帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー（すなわち短い波長）の光（励起光）を照射したときに、価電子帯中の電子の励起（光励起）が生じて、伝導電子と正孔を生成しうる物質をいい、例えば、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、三酸化二ビスマス、三酸化タングステン、酸化第二鉄、チタン酸ストロンチウム等が好適に利用できる。ここで光触媒の光励起に用いる光源としては、洗面所、浴室に入射される太陽光を利用してもよいし、蛍光灯、白熱電灯等の室内照明を利用してもよいし、さらには付属設備として、励起光を照射しうる光源を使用してもよい。その場合使用する光源には、例えば、蛍光灯、白熱電灯、メタルハイドランプ、水銀ランプ、キセノンランプ、殺菌灯等が好適に利用できる。光触媒の光励起により、基材表面が高度に親水化されるためには、励起光の照度は、 $0.001\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上あればよいが、 $0.01\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上だと好ましく、 $0.1\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上だとより好ましい。

【0014】光触媒を含有する表面層の膜厚は、 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 以下にするのが好ましい。そうすれば、光の乱反射による白濁を防止することができ、表面層は実質的に透明となる。さらに、光触媒を含有する表面層の膜厚を $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下にすると一層好ましい。そうすれば、光の干渉による表面層の発色を防止することができる。また、表面層が薄ければ薄いほどその透明度は向上する。更に、膜厚を薄くすれば、表面層の耐摩耗性が向上する。上記表面層の表面に、更に、親水化可能な耐摩耗性又は耐食性の保護層や他の機能膜を設けても良い。

【0015】上記表面層は、基材と比較して屈折率があまり高くないのが好ましい。好ましくは表面層の屈折率は2以下であるのがよい。そうすれば、基材と表面層との界面、及び表面層と空気との界面における光の反射を抑制できる。表面層の屈折率を2以下にするには、光触媒に2以下の屈折率を有する物質を用いるか、或いは光触媒が屈折率2以上の場合には、屈折率2以下の他の物質を表面層に添加する。2以下の屈折率を有する光触媒としては、酸化錫（屈折率1.9）等が利用できる。2以上の屈折率を有する光触媒には、アナターゼ型酸化チタン（屈折率2.5）やルチル型酸化チタン（屈折率2.7）があるが、この場合には屈折率2以下の他の物質、例えば、炭酸カルシウム（屈折率1.6）、水酸化

6

カルシウム（屈折率1.6）、炭酸マグネシウム（屈折率1.5）、炭酸ストロンチウム（屈折率1.5）、ドロマイト（屈折率1.7）、フッ化カルシウム（屈折率1.4）、フッ化マグネシウム（屈折率1.4）、シリカ（屈折率1.5）、アルミナ（屈折率1.6）、ケイ砂（屈折率1.6）、モンモリロナイト（屈折率1.5）、カオリン（屈折率1.6）、セリサイト（屈折率1.6）、ゼオライト（屈折率1.5）、酸化錫（屈折率1.9）等を表面層に添加すればよい。

10 【0016】上記表面層には、Ag、Cu、Znのような金属を添加することができる。前記金属を添加した表面層は、表面に付着した細菌や黴を暗所でも死滅させることができる。

【0017】上記表面層には、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、Osのような白金族金属を添加することができる。前記金属を添加した表面層は、光触媒の酸化還元活性を増強でき、脱臭浄化作用等が向上する。また、光触媒以外に固体酸を添加した場合には、白金族金属の添加により固体酸の酸度が向上するので、親水維持性も向上し、付着水の水膜化がより促進されると共に、ある程度長期間光触媒に励起光が照射されない場合の親水維持性も向上する。上記表面層には、Moを添加することができる。光触媒以外に固体酸を添加した場合に、Moを添加すると固体酸の酸度が向上するので、親水維持性も向上し、付着水の水膜化がより促進されると共に、ある程度長期間光触媒に励起光が照射されない場合の親水維持性も向上する。

【0018】基材がナトリウムのようなアルカリ網目修飾イオンを含むガラス（ソーダライムガラス、並板ガラス等）の場合には、基材と表面層との間にシリカ等の中間層を形成してもよい。そうすれば、焼成中にアルカリ網目修飾イオンが基材から表面層へ拡散するのが防止され、光触媒機能がよりよく発揮される。

【0019】親水性とは、表面に水を滴下したときになじみやすい性質をいい、一般に水濡れ角が $90^\circ$ 未満の状態をいう。本発明における高度の親水性とは、表面に水を滴下したときに非常になじみやすい性質をいい、より具体的には水濡れ角が $10^\circ$ 以下程度になる状態をいう。特に、防曇性にはPCT/JP96/00734に開示したように、水濡れ角が $10^\circ$ 以下であると好ましく、 $5^\circ$ 以下ではより好ましい。

【0020】本発明における固体酸には、硫酸担持 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、硫酸担持 $\text{TiO}_2$ 、硫酸担持 $\text{ZrO}_2$ 、硫酸担持 $\text{SnO}_2$ 、硫酸担持 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、硫酸担持 $\text{SiO}_2$ 、硫酸担持 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$ 、 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 等が好適に利用できる。

【0021】次に、表面層の形成方法について説明する。まず、表面層が光触媒のみからなる場合の製法につ

50

いて、光触媒がアナターゼ型酸化チタンの場合を例にとり説明する。この場合の方法は、大別して3つの方法がある。1つの方法はゾル塗布焼成法であり、他の方法は有機チタネート法であり、他の方法は電子ビーム蒸着法である。

#### (1) ゾル塗布焼成法

アナターゼ型酸化チタンゾルを、基材表面に、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、焼成する。

#### (2) 有機チタネート法

チタンアルコキシド(テトラエトキシチタン、テトラメトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等)、チタンアセテート、チタンキレート等の有機チタネートに加水分解抑制剤(塩酸、エチルアミン等)を添加し、アルコール(エタノール、プロパノール、ブタノール等)などの非水溶媒で希釈した後、部分的に加水分解を進行させながら又は完全に加水分解を進行させた後、混合物をスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、乾燥させる。乾燥により、有機チタネートの加水分解が完遂して水酸化チタンが生成し、水酸化チタンの脱水縮重合により無定型酸化チタンの層が基材表面に形成される。その後、アナターゼの結晶化温度以上の温度で焼成して、無定型酸化チタンをアナターゼ型酸化チタンに相転移させる。

#### (3) 電子ビーム蒸着法

酸化チタンのターゲットに電子ビームを照射することにより、基材表面に無定型酸化チタンの層を形成する。その後、アナターゼの結晶化温度以上の温度で焼成して、無定型酸化チタンをアナターゼ型酸化チタンに相転移させる。

【0022】次に、表面層が光触媒とシリカからなる場合について、光触媒がアナターゼ型酸化チタンの場合を例にとり説明する。この場合の方法は、例えば、以下の3つの方法がある。1つの方法はゾル塗布焼成法であり、他の方法は有機チタネート法であり、他の方法は4官能性シラン法である。

#### (1) ゾル塗布焼成法

アナターゼ型酸化チタンゾルとシリカゾルとの混合液を、基材表面にスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、焼成する。

#### (2) 有機チタネート法

チタンアルコキシド(テトラエトキシチタン、テトラメトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等)、チタンアセテート、チタンキレート等の有機チタネートに加水分解抑制剤(塩酸、エチルアミン

等)とシリカゾルを添加し、アルコール(エタノール、プロパノール、ブタノール等)などの非水溶媒で希釈した後、部分的に加水分解を進行させながら又は完全に加水分解を進行させた後、混合物をスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、乾燥させる。乾燥により、有機チタネートの加水分解が完遂して水酸化チタンが生成し、水酸化チタンの脱水縮重合により無定型酸化チタンの層が基材表面に形成される。その後、アナターゼの結晶化温度以上の温度で焼成して、無定型酸化チタンをアナターゼ型酸化チタンに相転移させる。

#### (3) 4官能性シラン法

テトラアルコキシシラン(テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラメトキシシラン等)とアナターゼ型酸化チタンゾルとの混合物を基材の表面にスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、必要に応じて加水分解させてシラノールを形成した後、加熱等の方法でシラノールを脱水縮重合に付す。

【0023】次に、表面層が光触媒と固体酸からなる場合について、光触媒がアナターゼ型酸化チタン、固体酸が $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ の場合を例にとり説明する。この場合の1つの方法は、タングステン酸のアンモニア溶解液とアナターゼ型酸化チタンゾルとを混合し、必要に応じて希釈液(水、エタノール等)で希釈した混合物を基材の表面にスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、焼成する。他の方法は、電子ビーム蒸着や、チタンアルコキシド、チタンアセテート、チタンキレート等の有機チタネートの加水分解及び脱水縮重合により、無定型酸化チタン被膜を形成後、タングステン酸を塗布し、無定型酸化チタンが結晶化し、かつ $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ 複合酸化物が生成する温度で熱処理する。

【0024】次に、表面層が光触媒とシリコンからなる場合について、光触媒がアナターゼ型酸化チタンの場合を例にとり説明する。この場合の方法は、未硬化の若しくは部分的に硬化したシリコン又はシリコンの前駆体からなる塗料とアナターゼ型酸化チタンゾルとを混合し、シリコンの前駆体を必要に応じて加水分解させた後、混合物を基材の表面にスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、加熱等の方法でシリコンの前駆体の加水分解物を脱水縮重合に付して、アナターゼ型酸化チタン粒子とシリコンからなる表面層を形成する。形成された表面層は、紫外線を含む光の照射によりアナターゼ型酸化チタンが光励起されることにより、シリコン分子中のケ

イ素原子に結合した有機基の少なくとも一部を水酸基に置換され、さらにその上に物理吸着水層が形成されて、高度の親水性を呈する。ここでシリコンの前駆体には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリアロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、エチルトリアロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、フェニルトリアロポキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジメチルジアロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ジエチルジアロポキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジブトキシシラン、フェニルメチルジアロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、及びそれらの加水分解物、それらの混合物が好適に利用できる。

【0025】その他、上記コーティングを塗布したフィルムを基材表面にセッケン水等の透明接着剤で貼着してもよい。ここでフィルム基材には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリエチレン等のプラスチック製フィルムが好適に利用できる。

【0026】

【実施例】

実施例1. (+無定型シリカ)

テトラエトキシシラン(和光純薬)0.69gとアナターゼ型酸化チタンゾル(日産化学、TA-15、平均粒径10nm)1.07gとエタノール29.88gと、純水0.36gを混合し、コーティング液を調製した。このコーティング液をフローコーティング法により、10cm角のガラス鏡基材(板ガラスの裏面に反射コート層と樹脂層が形成された基材)上に塗布した。このガラス鏡板を約20分間約150℃の温度に保持することにより、テトラエトキシシランを加水分解と脱水縮重合に付し、アナターゼ型酸化チタン粒子が無定型シリカで結着されたコーティングをガラス鏡板表面に形成した。このコーティング中の、酸化チタンとシリカとの重量比は1であった。このガラス鏡板を数日間暗所に放置した後、紫外線光源(三共電気、ブラックライトブルー(BLB)蛍光灯)を用いて試料の表面に0.5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線照度で約1時間紫外線を照射し、#1試料を得た。比較のため、10cm角のガラス鏡板を数日間暗所に放置した#2試料も準備した。まず、#1試料と#2試料に水滴を滴下し、滴下後の様子の観察及び水との接触角の測定を行った。ここで水との接触角は接触角測定器(協和界面科学、CA-X150)を用い、滴下後30秒後の水との接触角で評価した。その結果#1試料はマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下される

と、水滴が一樣に水膜状に試料表面を拡がる様子が観察された。また30秒後の水との接触角は約0°まで高度に親水化されていた。それに対し、#2試料ではマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、水滴は表面になじんでいくものの、一樣に水膜状になるまでには至らなかった。また30秒後の水との接触角は30°であった。次に、#1試料と#2試料に息を吹きかけ曇り発生の有無を調べた。その結果#2試料では曇りが生じたのに対し、#1試料では曇りは生じなかった。さらに、#1試料を、その後2日間暗所に放置し、#3試料を得た。そして#3試料について、同様に水との接触角を接触角測定器により測定した。その結果、#3試料にマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、#1試料と同様に、水滴が一樣に水膜状に試料表面を拡がる様子が観察された。また水との接触角は約3°に維持された。次に#3試料について息を吹きかけた後の曇り発生の有無を観察した。その結果、曇りは観察されなかった。

【0027】実施例2. (+TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>)

10cm角のソーダライムガラス板の表面に電子ビーム蒸着法により無定型酸化チタン膜を被着し、その後500℃の温度で焼成することにより、無定型酸化チタンを結晶化させてアナターゼ型酸化チタンを生成させた。アナターゼ型酸化チタン被膜の膜厚は100nmであった。さらに、その上に25%アンモニア水に溶解させたタングステン酸を、タングステン酸重量に換算して0.6μg/cm<sup>2</sup>を塗布後、500℃の温度で焼成した。

次に、このガラス板の裏面に真空蒸着によりアルミニウムの反射コーティングを形成して鏡を製作した。このガラス鏡板を数日間暗所に放置した後、BLB蛍光灯を用いて試料の表面に0.5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線照度で約1時間紫外線を照射し、#4試料を得た。比較のため、10cm角のガラス鏡板を数日間暗所に放置した実施例1で用いた#2試料も準備した。まず、#4試料と#2試料に水滴を滴下し、滴下後の様子の観察及び水との接触角の測定を行った。その結果#4試料はマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、水滴が一樣に水膜状に試料表面を拡がる様子が観察された。また30秒後の水との接触角は約0°まで高度に親水化されていた。それに対し、#2試料ではマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、水滴は表面になじんでいくものの、一樣に水膜状になるまでには至らなかった。また30秒後の水との接触角は30°であった。次に、#4試料と#2試料に息を吹きかけ曇り発生の有無を調べた。その結果#2試料では曇りが生じたのに対し、#4試料では曇りは生じなかった。さらに、#4試料を、その後2日間暗所に放置し、#5試料を得た。そして#5試料について、同様に水との接触角を接触角測定器により測定した。その結果、#5試料にマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、#4試料と



11

同様に、水滴が一樣に水膜状に試料表面を拡がる様子が観察された。また水との接触角は約 $1^\circ$ に維持された。次に#5試料について息を吹きかけた後の曇り発生の有無を観察した。その結果、曇りは観察されなかった。

【0028】実施例3. (+TiO<sub>2</sub>/無定型シリカ、フィルム貼着)

まず、10cm角のポリエチレンテレフタレート(PE T)フィルムを、コロナ放電処理後、プライマー(信越化学、PC-7A)をフローコーティング法で塗布し、120℃で5分熱処理することにより、プライマー層を形成した。次に、プライマー層をコロナ放電処理後、シリコンハードコーティング液をフローコーティング法で塗布し、120℃で10分熱処理することにより、ハードコーティング層を形成した。次に、ハードコーティング層をコロナ放電処理後、光触媒コーティング液(酸化チタン13重量部とテトラエトキシシラン7重量部を水とアルコールの混合溶媒中に分散させた混合液)をフローコーティング法で塗布し、常温で10分乾燥させて光触媒性フィルムを得た。このフィルムの裏側にセッケン水を塗布し、10cm角の鏡基材表面に貼着した。このガラス鏡板を数日間暗所に放置した後、BLB蛍光灯を用いて試料の表面に0.5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線照度で約1時間紫外線を照射し、#6試料を得た。比較のため、10cm角のガラス鏡板を数日間暗所に放置した実施例1で用いた#2試料も準備した。まず、#6試料と#2試料に水滴を滴下し、滴下後の様子の観察及び水との接触角の測定を行った。ここで水との接触角は接触角測定器(協和界面科学、CA-X150)を用い、滴下後30秒後の水との接触角で評価した。その結果#6試料はマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、水滴が一樣に水膜状に試料表面を拡がる様子が観察された。また30秒後の水との接触角は約 $0^\circ$ まで高度に親水化されていた。それに対し、#2試料ではマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、水滴は表面になじんでいくものの、一樣に水膜状になるまでには至らなかった。また30秒後の水との接触角は $30^\circ$ であった。次に、#6試料と#2試料に息を吹きかけ曇

12

り発生の有無を調べた。その結果#2試料では曇りが生じたのに対し、#6試料では曇りは生じなかった。さらに、#6試料を、その後2日間暗所に放置し、#7試料を得た。そして#7試料について、同様に水との接触角を接触角測定器により測定した。その結果、#7試料にマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、#6試料と同様に、水滴が一樣に水膜状に試料表面を拡がる様子が観察された。また水との接触角は約 $3^\circ$ に維持された。次に#7試料について息を吹きかけた後の曇り発生の有無を観察した。その結果、曇りは観察されなかった。

【0029】実施例4. (浴室試験)

実施例1~3の#1試料、#4試料、#6試料、#2試料をそれぞれユニットバスルームの壁のシャワーのかかりやすい位置に配置し、室内を密閉しながら10分間シャワーを使用し、使用前後の夫々の試料の反射像の写り具合を観察した。その結果、実質的に透明な光触媒性酸化チタン粒子を含有する表面層を設けていない#2試料では、鏡表面に曇りと離散した水滴が認められ、反射像がほとんど確認できなかったのに対し、#1試料、#4試料、#6試料では曇りも離散した水滴も認められず、反射像も確認できた。

【0030】

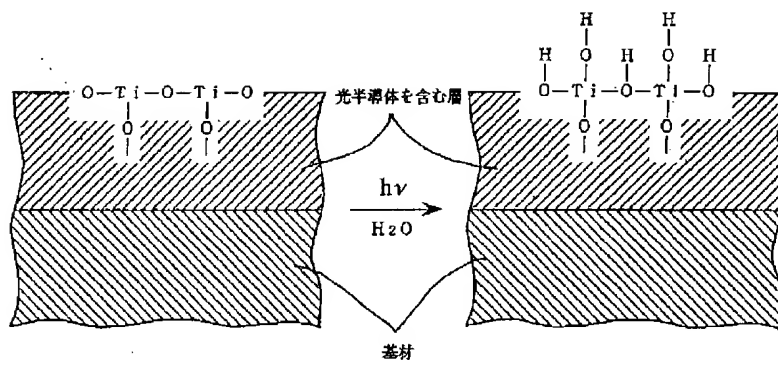
【発明の効果】本発明では、洗面用鏡表面に、実質的に透明な光触媒性酸化チタン粒子を含有する表面層を備えることにより、光触媒の光励起に応じて、表面層の表面は親水性を呈する。従って、湯気が鏡表面へ付着したり、シャワーによる水しぶきにより鏡表面に水滴が付着しても、付着した湿分の凝縮水及び/又は水滴が表面層の表面に一樣に広がるようになるので、湿分凝縮水及び/又は水滴によって曇り若しくは翳るのが防止されるようになり、反射像の可視性が確保されるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る洗面用鏡の表面構造を示す図。

【図2】 本発明に係る洗面用鏡の他の表面構造を示す図。

【図1】



【図2】

